

黑藻吸附 Cu^{2+} 机制研究

薛培英¹, 李庆召², 颜昌宙^{1*}, 潘齐坤¹, 邱昭政¹, 张丹丹¹

(1. 中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021; 2. 郑州航空工业学院土木建筑学院, 郑州 450015)

摘要:生物吸附法是一种经济有效的去除废水中有害重金属离子的方法. 以黑藻 (*Hydrilla verticillata*) 干样为生物吸附材料, 研究了黑藻对水体中 Cu^{2+} 等温吸附的基本特征, 并通过测定吸附前后溶液离子浓度变化以及 pH 值、基团屏蔽对 Cu^{2+} 吸附的影响, 结合红外光谱技术, 从静电吸附作用、离子交换作用、基团作用等方面探讨了吸附机制. 等温吸附平衡实验结果表明, 吸附等温线符合 Freundlich、Langmuir 和双 Langmuir 方程, 其中 Langmuir 方程拟合最佳 ($p < 0.01$), 黑藻对 Cu^{2+} 的去除率为 70% 左右, 最大吸附量为 42.86 mg/g. 吸附机制研究表明, 静电吸附对黑藻吸附 Cu^{2+} 起作用; 吸附 Cu^{2+} 后溶液中 Ca^{2+} 质量浓度增加近 2 倍说明吸附过程中存在离子交换机制; 黑藻表面羧基、氨基基团经化学屏蔽后, 对 Cu^{2+} 吸附量均降低 10% 左右 ($p < 0.05$), 结合红外光谱确定酰胺基 $\text{CO}-\text{NH}_2$ 和离子化羧基 COO^- 为黑藻与 Cu^{2+} 发生络合作用的主要官能团. 以上结果表明, 黑藻主要通过静电吸附、离子交换、表面基团等的共同作用来有效去除水中的 Cu^{2+} , 作为一种新的吸附剂用于工业废水中 Cu^{2+} 的去除具有很好的发展前景.

关键词:生物吸附; 黑藻; Cu^{2+} ; 基团屏蔽; 吸附机制

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)06-1614-06

Study on Mechanisms of Cu^{2+} Biosorption by Aquatic Plant *Hydrilla verticillata* (L. f.) Royle

XUE Pei-ying¹, LI Qing-zhao², Yan Chang-zhou¹, PAN Qi-kun¹, QIU Zhao-zheng¹, ZHANG Dan-dan¹

(1. Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China)

Abstract: Biosorption is a kind of effective and economical method to get rid of heavy metals from polluted waters. The isotherm adsorption of Cu^{2+} by *Hydrilla verticillata* (L. f.) royle was investigated. In addition, through testing cation concentrations before and after the isotherm adsorption as well as the effects of pH and blocking of functional groups on Cu^{2+} adsorption abilities, mechanisms of Cu^{2+} biosorption were discussed from several aspects such as electrostatic adsorption, ion exchange, complexation. Results indicated that biosorption equilibrium data were best described by Langmuir isotherm model followed by Freundlich model and Double Langmuir model. This adsorbent can remove about 70% of Cu^{2+} and has the maximum adsorption capacity of 42.86 mg/g for Cu^{2+} . Moreover, electrostatic adsorption, ion exchange and functional groups are supposed to responsible for biosorption of Cu^{2+} . Through blocking functional groups combined with the analysis of FTIR, carboxyl and amino groups are confirmed to be the main active groups which were involved in the biosorption of Cu^{2+} . In conclusion, dried *H. verticillata* can provide a promising technology for eliminating copper from industrial effluents.

Key words: biosorption; *Hydrilla verticillata*; Cu^{2+} ; blocking functional groups; adsorption mechanisms

由于采矿和冶炼等工业生产活动, 水体铜污染日益严重, 废水中 Cu^{2+} 可高达 1 000 mg/L^[1], 铜污染问题亟待解决. 应用传统治理方法处理低浓度重金属污染废水, 具有费用高、能耗大、产生有毒污泥或其他废料等缺点^[2,3]. 新兴的生物吸附法因其经济高效、环保得到人们广泛关注^[4-6]. 沉水植物是湖泊生态系统主要的初级生产者, 可以有效去除水中 Cu、Zn、Pb、Cd 等重金属^[7-9]. 以往研究多采用新鲜植物样品, 并且大多是研究不同环境条件下的吸附特征^[10-14], 对吸附机制缺乏系统研究. 采用干燥植物样品吸附重金属有 4 个优点: 可以避免材料受金

属毒害; 干样易保存、运输; 可以对材料进行改进以增强其吸附能力; 通过解吸循环利用降低成本^[15,16]. 因此本研究选取一种常见的沉水植物黑藻的干样材料为对象, 分析了其对 Cu^{2+} 的等温吸附特征, 并结合离子交换研究和基团屏蔽、FTIR 手段进一步探究其对 Cu^{2+} 的吸附机制, 以期应用沉水植物材料进行铜污染废水处理提供科学依据.

收稿日期: 2010-06-21; 修订日期: 2010-07-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20777059); 福建省科技计划重点项目 (2010Y0055)

作者简介: 薛培英 (1982 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为城市湿地生态与环境, E-mail: pyxue0812@yahoo.com

* 通讯联系人, E-mail: czyan@iue.ac.cn

1 材料与方法

1.1 材料

化学试剂: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 CH_3OH 、 HCOOH 、 HCHO 、丙酮、 KBr , 均为分析纯. 溶液 pH 值用稀酸 (HCl) 或稀碱 (NaOH) 进行调节.

吸附材料: 黑藻采自无锡太湖, 采集后将其水培在玻璃缸中 (容积 1 cm^3 , 其中土层深 10 cm), 驯化 2 周后, 截取形态较一致的约 10 cm 长的顶枝, 用 3% 的盐酸溶液浸洗后再用去离子水冲洗, 70°C 烘干, 粉碎成 $1\sim2\text{ mm}$ 小段备用.

1.2 实验方法

1.2.1 等温吸附平衡实验

首先通过预实验确定了 Cu^{2+} 浓度 100 mg/L 时的最佳吸附条件: 材料浓度 2 g/L ; 反应时间 2 h ; 反应温度 25°C , 确保反应达到平衡. 以下实验条件均采用最佳吸附条件.

在 150 mL 具塞锥形瓶中, 配制一系列不同浓度 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (0 、 50 、 100 、 150 、 200 、 250 mg/L) 50 mL , 加入 0.10 g 黑藻 (材料浓度: 2 g/L), 调溶液 pH 值 5.0 , 25°C 条件下振荡 2 h , 吸附平衡后过滤溶液, 测定溶液中 Cu^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度.

1.2.2 静电吸附作用

在 $50\text{ mL } 100\text{ mg/L}$ 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入 0.10 g 黑藻, 调一系列 pH 值 (2.0 、 3.0 、 4.0 、 5.0 、 5.6), 25°C 条件下振荡 2 h , 吸附平衡后过滤溶液, 测定溶液中 Cu^{2+} 质量浓度.

1.2.3 基团屏蔽处理^[17,18]

屏蔽生物吸附剂表面酯类物质 (丙酮提脂): 50 mL 丙酮中加入 0.50 g 材料, 60°C 加热回流 6 h , 超纯水洗涤 3 次, $4\,000\text{ r/min}$ 离心 20 min , 收集、冷冻干燥备用.

屏蔽生物吸附剂表面的羧基 (酯化羧基): 25 mL 无水甲醇中加入 0.50 g 材料和 0.25 mL 的浓 HCl , 30°C 振荡 6 h , 超纯水洗涤 3 次, $4\,000\text{ r/min}$ 离心 20 min , 收集、冷冻干燥备用.

屏蔽生物吸附剂表面的氨基 (氨基甲基化): 20 mL 甲酸中加入 0.50 g 材料和 10 mL 甲醛, 30°C 振荡 6 h , 超纯水洗涤 3 次, $4\,000\text{ r/min}$ 离心 20 min , 收集、冷冻干燥备用.

屏蔽生物吸附剂细胞表面的羟基 (羟基甲基化): 20 mL 甲醛中加入 1.00 g 材料, 30°C , 100 r/min 下振荡 6 h , 超纯水洗涤 3 次, 收集、冷冻干燥

备用.

称取处理好的材料 0.10 g 于 50 mL 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中 (100 mg/L), 调溶液 pH 值 5.0 , 25°C 条件下振荡 2 h , 吸附平衡后过滤溶液, 测定溶液中 Cu^{2+} 质量浓度.

1.2.4 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 表征

取少量吸附了 Cu^{2+} 的植物粉末 (Cu^{2+} 浓度 100 mg/L 处理) 与 KBr 均匀混合, 研磨、压片. 采用傅立叶变换红外光谱仪 (740SX) 分析. 数据用 OMIN 软件处理.

1.2.5 等温解吸平衡实验

首先, 将 0.10 g 吸附材料置于 $50\text{ mL } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中 (100 mg/L), 按照实验 1.2.1 节条件进行吸附实验. 过滤出的吸附剂用去离子水反复冲洗 3 次, 洗去表面残留的 Cu^{2+} . 然后把吸附剂加入到 50 mL 不同浓度的不同解吸剂中: HCl 、 CaCl_2 、 EDTA (浓度分别为 0.10 mol/L 和 0.01 mol/L) 和去离子水. 振荡 2 h , 吸附平衡后过滤溶液, 测定溶液中 Cu^{2+} 质量浓度.

1.3 数据处理

植物材料对 Cu^{2+} 单位吸附量的计算方法为:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \tag{1}$$

去除率

$$\eta(\%) = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100 \tag{2}$$

解吸率

$$P(\%) = \frac{c_r}{(c_0 - c_e)} \times 100 \tag{3}$$

式中, q_e 为吸附平衡后黑藻对 Cu^{2+} 的单位吸附量 (mg/g); c_0 为溶液初始 Cu^{2+} 浓度 (mg/L); c_e 为吸附平衡后溶液中的 Cu^{2+} 浓度 (mg/L); V 为溶液体积 (L); m 为植物样品的干重 (g); c_r 为解吸平衡后溶液中 Cu^{2+} 浓度 (mg/L).

等温吸附模型:

Freundlich 模型: $q = K_f c_e^{1/n}$ (4)

Langmuir 模型: $q = \frac{q_{\max} K_c c_e}{1 + K_c c_e}$ (5)

式中, q 为 Cu^{2+} 的吸附量 (mg/g), $q_{\max}$ 为理论最大吸附量 (mg/g), c_e 为吸附平衡后被吸附的 Cu^{2+} 浓度 (mg/L), K_c 、 K_f 和 n 均为常量.

双 Langmuir 模型:

$$q = q_a + q_p = \frac{Q_a K_a c_e}{1 + K_a c_e} + \frac{Q_p K_p c_e}{1 + K_p c_e} \tag{6}$$

式中, q_a 和 q_p 分别表示吸附和沉淀的 Cu^{2+} 的含量 (mg/g), Q_a 和 Q_p 分别表示最大吸附量和最大沉淀量 (mg/g), c_g 为吸附平衡后被吸附的 Cu^{2+} 的浓度 (mg/L), K_a 、 K_p 均为常量.

每个处理 3 个重复,另设对照. 溶液中 Cu 、 K 、 Na 、 Ca 、 Mg 的测定采用原子吸收分光光度计法 (Model SolarM, Thermo Electron, USA) 进行测定.

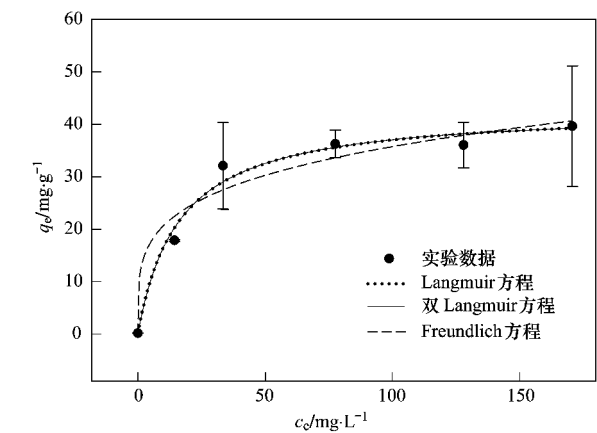
运用 Sigmaplot 10.0 软件非线性回归各模型方程,回归结果见表 1. 采用数据统计分析软件 SPSS13.0 对实验数据进行 ANOVA 方差分析以及 LSD 多重比较.

2 结果与讨论

2.1 等温吸附平衡实验

由图 1 可见,外界 Cu^{2+} 浓度由 0 mg/L 增加到 100 mg/L ,黑藻对 Cu^{2+} 的吸附量迅速增加到 32.89 mg/g ,之后随外界 Cu^{2+} 浓度增加,吸附量的增加趋于平缓,吸附率在 70% 左右 (数据未列出). 对 Cu^{2+} 等温吸附分别进行 Freundlich、Langmuir 和双 Langmuir 模型拟合,结果表明 3 种方程均得到了较好的相关系数 (表 1),在 0.01 水平上显著相关;3 种模型的计算值与实测值相比,Langmuir 和 Freundlich 模型实测值均为计算值的 90% ~ 110%,而双 Langmuir 模型实测值为计算值的 76% ~

88%. 综上所述,Langmuir 方程拟合效果略优于 Freundlich 方程;Langmuir 模型和双 Langmuir 模型拟合的等温吸附曲线相差很小,且具有相同 R^2 ,说明黑藻对 Cu^{2+} 吸附主要是表面吸附作用结果^[19],但是拟合数据和实测数据比较得出,Langmuir 拟合效果更佳. 根据双 Langmuir 模型可以看出,吸附 (50%) 和表面沉淀 (50%) 在吸附 Cu^{2+} 过程中起相同作用.



溶液 pH:5.0;材料:0.10 g;时间:2 h

图 1 黑藻吸附 Cu^{2+} 的 Langmuir、双 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线

Fig.1 Langmuir, Dual Langmuir and Freundlich isotherms of Cu^{2+} sorbed on *H. verticillata*

表 1 Cu^{2+} 吸附等温线的 Freundlich、Langmuir 和双 Langmuir 方程拟合参数¹⁾

Table 1 Biosorption equilibrium constant obtained from Freundlich, Langmuir and dual Langmuir isotherms for the biosorption of Cu^{2+} on to *H. verticillata*

Freundlich 吸附模型			Langmuir 吸附模型			Langmuir-Langmuir 吸附模型					
K_f	n	R^2	$q_{\max}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_c / $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	q_a / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_a / $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	q_p / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_p / $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$q_a + q_p$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
11.74	4.15	0.95 *	42.86	0.06	0.98 *	21.12	0.06	21.72	0.06	42.84	0.98 *

1) * 表示 $p < 0.01$

表 2 对比了黑藻干燥生物材料和其它水生植物对 Cu^{2+} 的最大吸附量. 结果表明,干样生物材料对 Cu^{2+} 的最大吸附量高于鲜样生物材料,其中黑藻的干样生物材料吸附量是鲜样植物材料的近 2 倍,这可能是由于干燥样品被粉碎后,增加了材料与溶液中 Cu^{2+} 的接触面积,并且植物内部更多的作用基团暴露出来,促进了对金属离子的吸附. 同时黑藻干燥生物材料与其它干燥水生植物材料相比,与沉水植物光叶眼子菜 (*Potamogeton lucen*) 吸附能力相当,是其它水生植物对 Cu^{2+} 最大吸收量的近 2 倍. 可见沉水植物干燥生物样品具有很强的去除水中 Cu^{2+} 的能力,是一种理想的生物吸附材料.

表 2 水生植物对 Cu^{2+} 吸附能力比较

Table 2 Comparison of Cu^{2+} uptake by biosorbent of aquatic macrophytes reported in literature

吸附材料	最大吸附量 (以 DW 计) $q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	pH 值	文献
光叶眼子菜 <i>Potamogeton lucens</i> (干样)	40.8	5.5	[15]
人厌槐叶萍 <i>Salvinia herzogii</i> (干样)	19.7	5.5	[15]
凤眼莲 <i>Eichhornia crassipes</i> (干样)	23.1	5.5	[15]
穗花狐尾藻 <i>Myriophyllum spicatum</i> L. (鲜样)	10.8	5~6	[20]
金鱼藻 <i>Ceratophyllum demersum</i> (鲜样)	7.8	5~6	[21]
轮叶黑藻 <i>H. verticillata</i> (鲜样)	21.6	5.0	[22]
轮叶黑藻 <i>H. verticillata</i> (干样)	43.7	5.0	本研究

2.2 离子交换作用

植物细胞壁富含的一些结构和营养元素,如 Ca^{2+} 、 K^{+} 等,能与溶液中的金属离子发生离子交换作用. 随外界 Cu^{2+} 浓度的增加,各种离子的浓度变化如图 2 所示. 结果表明,随外界 Cu^{2+} 浓度的增加,溶液中 Ca^{2+} 浓度由 11 mg/L 显著增加到 27 mg/L,其它离子增加不显著 ($p > 0.05$),说明黑藻吸附 Cu^{2+} 的过程中存在着一定程度的离子交换作用,且由于 Cu^{2+} 与 Ca^{2+} 离子均为二价阳离子,被替换下的 Ca^{2+} 离子浓度高于其它离子,而被替换下的 Mg^{2+} 离子浓度随外界 Cu^{2+} 浓度的增加没有显著变化,可能由于植物体内含量较低(为 Ca^{2+} 离子含量的 1/10 左右).

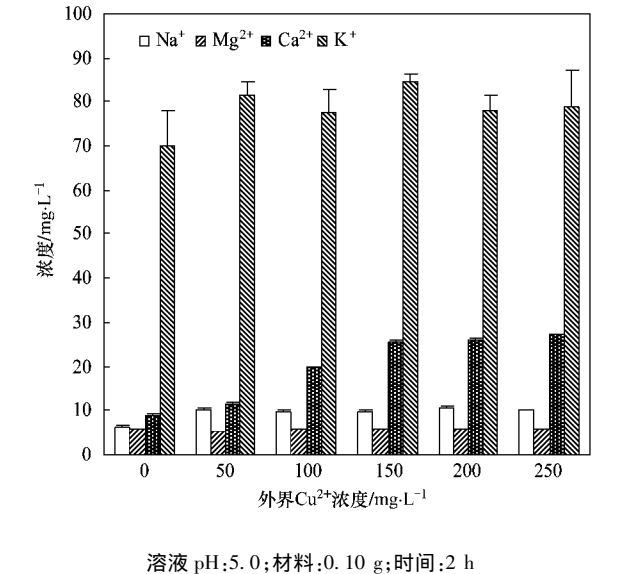


图 2 等温吸附平衡溶液中 Na^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} 质量浓度
Fig. 2 Concentrations of Na^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^{+} in the isotherm adsorption solutions

2.3 静电吸附作用

生物细胞壁富含纤维素胶质等物质,可以提供阴离子官能团吸附阳离子金属,静电吸附作用会导致不同 pH 值条件下对阳离子的吸附能力不同^[23]. 在 $\text{pH} \leq 5$ 的水环境中, Cu^{2+} 以二价态存在^[15], 黑藻对阳离子 Cu^{2+} 的吸附结果表明: 黑藻对 Cu^{2+} 的吸附随 pH 值升高而升高, $\text{pH} = 5$ 时吸附量最高, 这与以往研究结果一致^[12]. 这是由于低 pH 条件下, 大量 H^{+} 与 Cu^{2+} 竞争植物体表面上的有限结合部位, 使植物体表面质子化, 增加了植物体表面的静电斥力, 因而吸附量低, 而随着 pH 升高, 植物体表面负电荷量增加, Cu^{2+} 吸附量也增加. 当 pH 升高至 5.6, 吸附量下降, 可能由于有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成, 因为

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在 $\text{pH} \geq 5.4$ 即可生成. 可见静电吸附对黑藻吸附 Cu^{2+} 起一定作用(图 3).

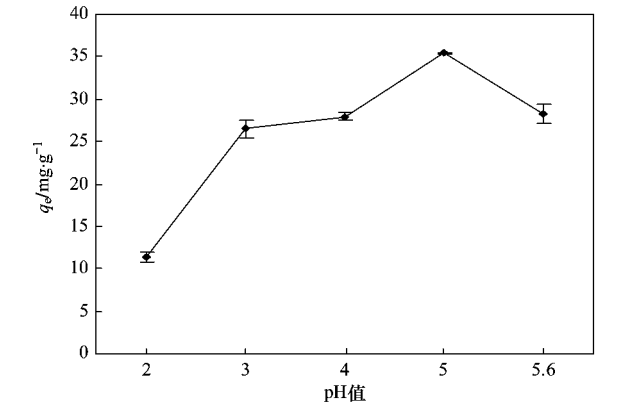


图 3 不同 pH 值对黑藻吸附 Cu^{2+} 的影响
Fig. 3 Effect of pH on Cu^{2+} removal

2.4 细胞壁基团作用

屏蔽基团处理结果表明(见图 4), 脂基和羟基屏蔽后黑藻对 Cu^{2+} 吸附作用没有显著变化, 说明脂基和羟基 Cu^{2+} 吸附过程中不起主要作用; 而羧基和氨基屏蔽导致对 Cu^{2+} 的吸附量均下降 10% 左右, 说明 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 为生物吸附 Cu^{2+} 的活性基团, 这与其它生物吸附材料对金属离子的吸附作用基团一致. 有研究表明海带吸附银离子主要依靠酰胺基 $\text{CO}-\text{NH}_2$ 和离子化羧基 COO^{-} 作用^[17], Chen 等^[24] 发现马尾藻主要通过细胞壁表面的羧基、乙醇基和氨基等的作用吸附金属离子.

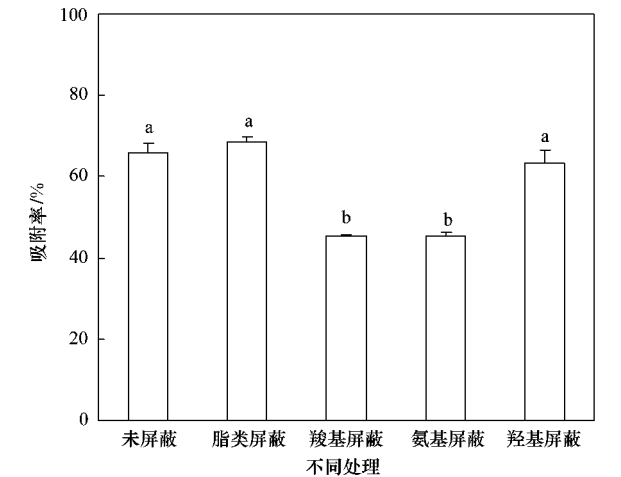


图 4 细胞壁基团屏蔽对黑藻吸附 Cu^{2+} 的影响
Fig. 4 Effect of chemical modification of active groups on Cu^{2+} biosorption by *H. verticillata*

2.5 红外光谱分析

根据红外光谱吸收峰特征判断出(见图5),位于 1417 cm^{-1} 左右的特征吸收峰是酰胺结构 CO—NH 中的羰基官能团的伸缩振动特征峰;此峰同时可能为细胞壁胶质中的离子化羧基 COO^- 的对称振动产生的吸收峰.由图5可知,黑藻吸附 Cu^{2+} 后,位于 1417 cm^{-1} 的特征吸收峰迁移至 1425 cm^{-1} ,表明离子化羧基 COO^- 与 Cu^{2+} 作用; 1158 cm^{-1} 和 1124 cm^{-1} 左右的特征吸收峰分别迁移至 1149 cm^{-1} 和 1016 cm^{-1} ,这是由于细胞酰胺结构中的O、N在吸附过程中通过配位络合等方式与 Cu^{2+} 作用,从而降低了C—N和C—O等有机键的电子云密度,改变了其振动频率^[17,18,25].结合细胞壁基团屏蔽结果,表明黑藻干燥生物材料吸附 Cu^{2+} 主要依靠酰胺基 CO—NH 和离子化羧基 COO^- 作用.

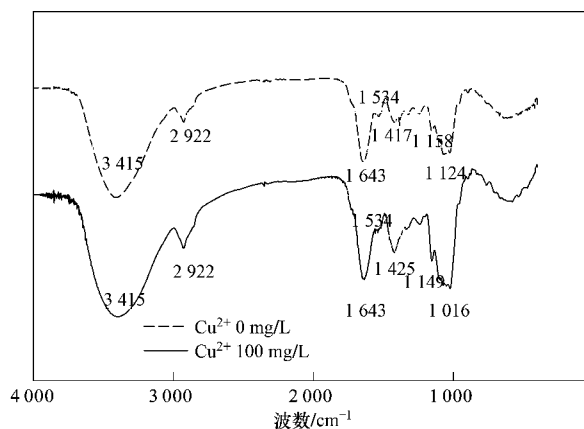


图5 黑藻吸附 Cu^{2+} 前后的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectra of biosorption by *H. verticillata*

2.6 解吸作用

由图6可知,去离子水对吸附 Cu^{2+} 后的黑藻解吸能力很低.不同解吸剂对 Cu^{2+} 的解吸能力均随解吸剂浓度的增加而增加,其中EDTA(1 mol/L)解吸能力最强,解吸率达到85%,其次为HCl(1 mol/L)(72%)和 CaCl_2 (1 mol/L)(39%),这也间接说明吸附至生物材料表面的 Cu^{2+} 不仅仅是离子交换作用的结果,还存在一些络合、沉淀等化学作用,不能被EDTA解吸.

3 结论

(1)沉水植物黑藻干燥生物材料对 Cu^{2+} 的吸附等温线符合Langmuir、双Langmuir和Freundlich方程($p < 0.01$),其中Langmuir方程拟合最佳($R^2 = 0.98$),最大吸附量为 42.86 mg/g .

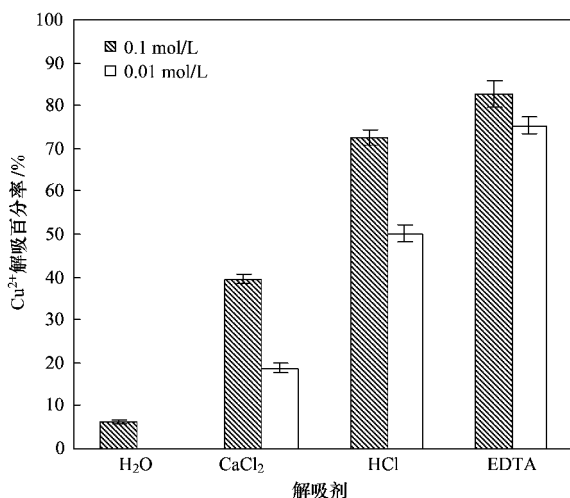


图6 不同解吸剂对 Cu^{2+} 的解吸能力

Fig. 6 Desorption of Cu^{2+} from *H. verticillata* by different desorbents

(2)吸附机制实验结果表明,黑藻对 Cu^{2+} 吸附主要是静电吸附、离子交换和表面官能团共同作用结果,其中主要是一 COOH 、一 NH_2 起作用.

参考文献:

- [1] Figueira M M, Volesky B, Ciminelli V S T, *et al.* Biosorption of metals in brown seaweed biomass [J]. *Water Research*, 2000, **34**: 196-204.
- [2] 张永锋,许振良. 重金属废水处理最新进展[J]. *工业水处理*, 2003, **23**(6): 1-5.
- [3] Keskinan O, Goksu M Z L, Basibuyuk M, *et al.* Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*) [J]. *Bioresource Technology*, 2004, **92**: 197-200.
- [4] Keskinan O, Goksu M Z L, Yuceer A, *et al.* Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*) [J]. *Process Biochemistry*, 2003, **39**: 179-183.
- [5] 王亚雄,郭瑾琰,刘瑞霞. 微生物吸附剂对重金属的吸附特性[J]. *环境科学*, 2001, **22**(6): 72-75.
- [6] 王谦,成水平. 大型水生植物修复重金属污染水体研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2010, **33**(5): 96-102.
- [7] Cardwell A J, Hawker D W, Greenway M. Metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**: 653-663.
- [8] Robinson B, Kim N, Marchetti M, *et al.* Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2006, **58**: 206-215.
- [9] Peng K J, Luo C L, Lou L Q, *et al.* Bioaccumulation of heavy metals by the aquatic plants *Potamogeton pectinatus* L. and *Potamogeton malaianus* Miq. and their potential use for contamination indicators and in wastewater treatment [J].

Science of the Total Environment, 2008, **392**: 22-29.

[10] Keskinan O, Goksu M Z L, Yuceer A, *et al.* Comparison of the adsorption capabilities of *Myriophyllum spicatum* and *Ceratophyllum demersum* for zinc, copper and lead [J]. Engineering in Life Sciences. 2007, **7** (2), 192-196.

[11] 李国新, 薛培英, 李庆召, 等. pH 对穗花狐尾藻吸附重金属镉的影响[J]. 环境科学研究, 2009, **22**(11): 1329-1333.

[12] 李国新, 李庆召, 薛培英, 等. 黑藻吸附 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的拓展 Langmuir 模型研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29** (1):145-151.

[13] 颜昌宙, 曾阿妍. 沉水植物对重金属 Cu^{2+} 的生物吸附及其生理反应[J]. 农业环境科学学报, 2009, **28**(2):336-370.

[14] Lesage E, Mundia C, Rousseau D P L, *et al.* Sorption of Co, Cu, Ni and Zn from industrial effluents by the submerged aquatic macrophyte *Myriophyllum spicatum* L. [J]. Ecology Engineering, 2007, **30** (4), 320-325.

[15] Schneider I A H, Rubio J. Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes[J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**: 2213-2217.

[16] Al-Rub F A A, El-Naas M H, Ashour L, *et al.* Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions[J]. Process Biochemistry, 2006, **41**: 457-464.

[17] 孙道华, 李清彪, 王琳, 等. 海带吸附银离子机制的研究[J]. 化学工程, 2007, **35**(1):1-4.

[18] Iqbal M, Saeed A, Zafar S I. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} removal by mango peel waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**: 161-171.

[19] Cao X D, Ma L N, Gao B, *et al.* Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**: 3285-3291.

[20] Yan C Z, Wang S R, Zeng A Y, *et al.* Equilibrium and kinetics of copper(II) biosorption by *Myriophyllum spicatum* L. [J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2005, **17**: 1025-1029.

[21] 曾阿妍, 颜昌宙, 金相灿, 等. 金鱼藻对 Cu^{2+} 的生物吸附特征[J]. 中国环境科学, 2005, **25**(6):691-694.

[22] 颜昌宙, 曾阿妍, 金相灿, 等. 沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的等温吸附特征[J]. 环境科学, 2006, **27**(6): 1068-1072.

[23] 张秀丽, 刘月英. 贵、重金属的生物吸附[J]. 应用与环境生物学报, 2002, **8**(6):668-671.

[24] Chen J P, Yang L. Study of a heavy metal biosorption onto raw and chemically modified *Sargassum* sp. via spectroscopic and modeling analysis[J]. Langmuir, 2006, **22**: 8906-8914.

[25] Majumdar S S, Das S K, Saha T, *et al.* Adsorption behavior of copper ions on *Mucor rouxii* biomass through microscopic and FTIR analysis[J]. Colloid Surface B, 2008, **63**: 138-145.